Über die spezifische Wärme von Flüssigkeitsgemischen und Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Carl Helmreich
aus Nürnberg.

ACAD. LIBRARY

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 1903.

Erlangen.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1903.

170

Einleitung.

In der folgenden Arbeit habe ich versucht einen Beitrag zur Kenntnis der spezifischen Wärme der Flüssigkeitsgemische und Lösungen zu liefern.

Der erste Teil beschäftigt sich mit den Gemischen von Glyzerin mit Äthylalkohol und Methylalkohol sowie mit den Lösungen von Harnstoff in diesen Alkoholen.

Im zweiten Teil habe ich die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Lösungen von Kadmiumjodid, Kadmiumbromid und Kadmiumchlorid in Wasser und von Kadmiumjodid und Kadmiumbromid in Äthylalkohol von der Konzentration und von der Temperatur untersucht.

I. Teil.

Während sich die spezifische Wärme der Legierungen, wie Regnault[1]) nachgewiesen, meist aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile berechnen läßt, ist dies bei den meisten bisher untersuchten Flüssigkeitsgemischen und Lösungen, bei den Elektrolyten sowohl als auch bei den Nichtelektrolyten nicht der Fall.

Für Gemische von Chloroform mit Benzol, Schwefelkohlenstoff mit Chloroform und mit Benzol fand Schüller[2]) eine

---

[1]) Regnault, Annales de chim. et de phys. III Sér., T. 1. 1841.

[2]) Schüller, Pogg. Ann. 5. Ergbd., p. 127—146; p. 192—221. 1871.

Übereinstimmung der nach der bekannten Mischungsregel berechneten Werte c' mit den beobachteten c.

Winkelmann[1]) gelangte für Mischungen von Benzol und Schwefelkohlenstoff zum gleichen Resultat. Dagegen fanden Winkelmann und Schüller, daß die spezifische Wärme dieser Flüssigkeiten in den Gemischen mit Äthylalkohol stets größer ist als im freien Zustand, daß also die beobachtete spezifische Wärme c stets größer ist als die nach der Mischungsregel berechnete c'.

Die gleichen Abweichungen zeigten Gemische von Äthylalkohol mit Wasser. Für die spezifische Wärme einzelner Gemische fanden Winkelmann und Schüller sogar Werte, die größer als 1 waren.

Ähnliche Resultate fanden Dupré[2]), Lecher[3]), Pagliani[4]) und Zettermann[5]) für Mischungen von Wasser mit anderen Alkoholen.

Reiß[6]) und Lüdeking[7]) untersuchten Mischungen von Fettsäuren mit Wasser und beobachteten meist eine größere spezifische Wärme, als sich nach der Zusammensetzung der Mischung erwarten ließ. Nur die Gemische mit Essigsäure, die unter 15% Wasser enthielten, und mit Ameisensäure machten eine Ausnahme. Es war nämlich c kleiner als c'.

Emo[8]) schließlich fand für Mischungen von Glyzerin mit Wasser c größer als c'.

Die meisten Flüssigkeitsgemische zeigten eine spezifische Wärme, die größer als die berechnete war; bei den Mischungen mit einem Alkohol war dies immer der Fall.

Wie die Untersuchungen von Schüller[9]), Thomsen[10]),

---

[1]) Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. 150, p. 592—619. 1873.

[2]) Dupré, Pogg. Ann. Bd. 148, p. 136. 1873.

[3]) Lecher. Wien. Ber. (2) Bd. 76, p. 937—945. 1877.

[4]) Pagliani, Cim. (3) XII, p. 229—244. 1882.

[5]) Zettermann, D'Almeida-Journal de Phys. X, Nr. 115, p. 312. 1881.

[6]) Reiß, Wied. Ann. Bd. 10, p. 291. 1880.

[7]) Lüdeking, Wied. Ann. Bd. 27, p. 32. 1886.

[8]) Emo, Atti della R. Acc. di Science di Torino 17, p. 8. 1882.

[9]) Schüller, Pogg. Ann. Bd. 136, p. 70—88 u. p. 235—260. 1869.

[10]) Thomsen, Pogg. Ann. Bd. 142, p. 353—379. 1871.

Winkelmann[1]), Marignac[2]) und Matthias[3]) gezeigt haben, ist bei den meisten wäßrigen Salzlösungen die beobachtete spezifische Wärme c kleiner als die berechnete.

Dagegen zeigten Blümcke[4]), Timofejew[5]) und andere, daß die spezifische Wärme der alkoholischen Salzlösungen meist größer ist als die berechnete.

Um den Einfluß der Salze auf die spezifische Wärme zu betrachten, nehmen wir zunächst an, daß die spezifische Wärme des Lösungsmittels in der Lösung die gleiche sei wie im freien Zustand.

Berechnen wir nun das Molekulargewicht der Lösung nach der Formel $(M + mn)$, in welcher M das Molekulargewicht des Salzes, m das des Lösungsmittels und n die Anzahl der Moleküle der Lösungsmittels, in denen ein Molekül Salz gelöst ist, bedeutet, — und multiplizieren diese Größe mit der gefundenen spezifischen Wärme, so erhalten wir die Molekularwärme der Lösung. Subtrahieren wir nun von dieser Größe die, auf die gleiche Weise berechnete, Molekularwärme des in der Lösung enthaltenen Lösungsmittels, so erhalten wir eine Größe α, welche wir im folgenden die scheinbare Molekularwärme des Salzes in der Lösung nennen wollen.

Zur Berechnung von α dient uns also die Formel

$$\alpha = (M + mn)\, c - mn\gamma,$$

wenn γ die spezifische Wärme des Lösungsmittels bezeichnet.

Diese Größe α war bei einzelnen Salzen von der Konzentration unabhängig, d. h. sie war für verschiedene Konzentrationen stets die gleiche. Es ist also bei diesen Salzen möglich die spezifische Wärme ihrer Lösungen aus der Mischungsregel zu berechnen, wenn wir dem Salz eine spezifische Wärme zuschreiben, die wir als den Quotient $\frac{\alpha}{M} = c_1$ erhalten.

Bei den meisten Salzlösungen, wäßrigen wie alkoholischen, nahm aber α mit der Konzentration ab.

---

[1]) Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. 149, p. 6—32. 1873.
[2]) Marignac, Ann. de Chim. (5) VIII, p. 410—430. 1876.
[3]) Matthias, Comptes Rendus Bd. 107, p. 524—527. 1888.
[4]) Blümcke, Wied. Ann. Bd. 23, p. 161—173. 1884.
[5]) Timofejew, Comptes Rendus Bd. 112, p. 1261—1263. 1891.

Eine Erklärung hierfür gab E. Wiedemann[1]).

W. F. Magie[2]) fand nun für die meisten Lösungen und Flüssigkeitsgemische, die keine Elektrolyte sind, konstante Werte für α. Magie ging dabei von der Annahme aus, daß in Flüssigkeitsgemischen eine beliebige Flüssigkeit — der Alkohol — die gleiche spezifische Wärme besitze wie im freien Zustand. Diese an und für sich willkürliche Annahme findet dann eine Stütze, wenn wir für α konstante Werte erhalten. Für Glyzerin-Wassergemische, die nur wenig Glyzerin enthielten, fand Magie konstante Werte für α. Dagegen war dies bei Mischungen von Wasser und Äthylalkohol, Glyzerin und Anilin, Glyzerin und Äthylalkohol nicht der Fall.

E. van Aubel[3]) führt gegen die Resultate Magies die Emos an, welcher auch Gemische von Glyzerin und Wasser untersucht hatte, die mehr Glyzerin enthielten, und empfiehlt Untersuchungen von Glyzerin-Äthylalkoholgemischen, die mehr Glyzerin enthielten.

Ich beschloß deshalb die spezifische Wärme von Mischungen von Glyzerin mit Äthylalkohol und Methylalkohol zu bestimmen.

Da Magie seine Resultate für Lösungen von Harnstoff in Äthylalkohol als unsicher bezeichnet, untersuchte ich auch die Lösungen dieses Körpers in Äthylalkohol und Methylalkohol.

Apparate.

1. Das Eiskalorimeter.

Zu den Untersuchungen benutzte ich, auf Anraten des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann das Bunsensche Eiskalorimeter[4]) mit verschiedenen von Schuller und Wartha[5]) und von G. Lindner[6]) angegebenen Veränderungen. Die Menge des eingesogenen Quecksilbers, bestimmte ich jedoch nicht durch Wägen, wie Schuller und Wartha angeben,

---

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. Bd. 18, p. 608. 1883.

[2]) W. F. Magie, Phys. Review, Vol. 9, p. 65—85. Im Auszug Physik. Zeitschrift Bd. 1 p. 233—234. 1899.

[3]) E. van Aubel, Physik. Zeitschr. Bd. 1, p. 282—283. 1900.

[4]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. 141, p. 1—25. 1870.

[5]) Schuller und Wartha, Wied. Ann. Bd. 2, p. 359—366. 1877.

[6]) G. Lindner, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1903.

sondern durch Ablesen an einer engen Kapillare, die mit dem Kalorimeter verbunden war. Die Trägheit des Quecksilberfadens in der Kapillare beseitigte ich dadurch, daß ich die Kapillare vor jeder Ablesung klopfte.

Das Kalorimeter (Tafel I) bestand aus drei Teilen, dem eigentlichen Kalorimeter *a*, dem Mittelstück *b* und der Kapillare *c*, welche genau kalibriert war. Diese Teile waren durch Schliffe, die mit Gummibändern zusammengehalten wurden, verbunden. Beim Mittelstück *b* stand die, das Quecksilber enthaltende, Kugel etwas niedriger als die Kapillare, um dieselbe durch Öffnen des Hahnes jederzeit entleeren zu können. Um den Quecksilberfaden in die Kapillare zu treiben, verband ich das Ende derselben mit einer Wasserstrahlpumpe und sog dadurch das Quecksilber aus der Kugel in die Kapillare.

Nachdem dann das Kalorimeter in der von Bunsen angegebenen Weise mit luftfreiem destillierten Wasser und mit reinem Quecksilber gefüllt war, stellte ich dasselbe in ein Zinkgefäß *A* mit destilliertem Wasser, dessen Wand mit einem 3—4 cm dicken Eismantel bekleidet war. Dieses Gefäß *A* befand sich in einem weiteren Gefäß *B*, das mit einem Eismantel von reinem Eis bis an die Wandung des ersten Gefäßes ausgefüllt war. Diese ganze Anordnung befand sich in dem Gefäß *C*, das zur Aufnahme des zerstoßenen, unreinen Eises bestimmt war. Das Gefäß *C* hatte am Boden eine Öffnung, um das Schmelzwasser abfließen zu lassen.

Durch das Gefäß *B* wurde der Einfluß der Verunreinigungen des gestoßenen Eises in *C* sehr verringert. Ich erreichte hierdurch aber auch noch, daß der Eismantel in *A* lange Zeit erhalten blieb.

Zum Schutze gegen die Wärmezufuhr von außen befand sich der ganze Apparat in einem Pappmantel *D*, der mit Sägmehl gefüllt war.

Um den Eiskern im Innern des Kalorimeters zu erzeugen, wandte ich zwei verschiedene Verfahren an.

Nach der einen Methode ließ ich Alkohol, der durch eine Kältemischung — entweder Salz und gestoßenes Eis oder Alkohol und Kohlensäure — unter 0^0 abgekühlt war, mittelst einer Wasserstrahlpumpe durch das Reagierglas des Kalorimeters

saugen. Ich benutzte hierzu eine Vorrichtung, die der von Bunsen angegebenen im wesentlichen ähnlich war.

Bequemer war die zweite Methode, die auf der Bildung des Eiskernes durch Verdunsten von Äther beruhte. In dem Reagierglas des Kalorimeters befand sich Äther. Dadurch, daß ich durch denselben Luft hindurchsaugte, verdunstete derselbe rasch, und es bildete sich ein Eismantel um das Reagierglas, da die zum Verdunsten des Äthers nötige Wärmemenge dem Wasser des Kalorimeters entzogen wurde. Wenn dann der Eiskern die gewünschte Dicke hatte, wurde das Reagierglas mit Wasser von etwas über 0° ausgespült, um den Eismantel etwas vom Reagierglas abzuschmelzen und dadurch Spannungen zu vermeiden.

Der Eismantel im Kalorimeter war zunächst unterkühlt, und ich mußte einige Tage warten, bis die Verschiebung des Quecksilberfadens — der Gang — unter 5 mm in der Stunde betrug.

Ein absolutes Stillstehen des Quecksilberfadens läßt sich bekanntlich nicht erreichen, da das Eis im Kalorimeter unter einem Druck von ca. 200 mm steht, wodurch der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Es tritt also, wenn das Nachgefrieren (infolge der Unterkühlung) zu Ende ist, ein langsames Abschmelzen ein. Dieser Nachteil läßt sich durch einen von Henrichsen[1]) angegebenen Apparat oder durch einen geringen Salzzusatz im Gefäß *A* beseitigen. Ich machte jedoch von keinem dieser Mittel Gebrauch.

Von einer Füllung des Reagierglases mit Wasser oder Paraffinöl nahm ich aus folgenden Gründen Abstand.

Die untersuchten Substanzen befanden sich in Silberfläschchen, die mit einem Deckel verschlossen waren. Beim Erhitzen derselben wurde, infolge der Ausdehnung der Flüssigkeiten und von den sich bildenden Dämpfen, Luft aus den Fläschchen verdrängt. Bei der Abkühlung im Kalorimeter entstand dann ein luftverdünnter Raum in den Fläschchen, und da der Verschluß nicht luftdicht gemacht werden konnte, wäre durch den äußeren Luftdruck Flüssigkeit aus dem Reagierglas in die Fläschchen getrieben worden. Von einem Verlöten der

[1]) Henrichsen, Wied. Ann. Bd. 8. p. 83—82. 1879.

Fläschchen sah ich deshalb ab, weil der Wasserwert des Lotes nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden konnte.

Ich brachte dafür einen Wattepfropfen am Boden des Reagierglases an. Dadurch wurde erstens eine Beschädigung des Reagierglases durch die auffallenden Fläschchen, sodann aber auch noch das Abschmelzen des Eiskernes am untern Ende des Reagierglases vermieden, da Watte ein schlechter Wärmeleiter ist und infolgedessen hauptsächlich an den Seiten, also an den dicksten Stellen des Eiskernes, Eis abschmolz.

Um zu sehen, ob die einzelnen Beobachtungen, bei Weglassung der Flüssigkeit im Reagierglas, nicht zu sehr voneinander differieren, bestimmte ich die spezifische Wärme des Silbers zwischen 100° und 0°.

Mit einem Stück von 9,0833 g fand ich aus drei Versuchen folgende Werte:

0,05726
0,05737
0,05706.

Also Mittelwert c = 0,05723.

Die größte Abweichung beträgt 0,00031 = 0,54%, während der mittlere Fehler einer Beobachtung 0,000157 = 0,27%, der mittlere Fehler des Resultats 0,00009 = 0,16% beträgt.

Im folgenden sind zum Vergleich die von anderen Physikern gefundenen Werte für die spezifische Wärme des Silbers zwischen 100° und 0° angegeben.

Bunsen . .	0,0559
Regnault . .	0,0570
Tomlinson .	0,05684
Byström . .	0,05749
Hess . . .	0,05702 (zwischen 94° u. 0°).

Der von mir gefundene Wert schließt sich diesen Werten gut an, und da die Abweichung der einzelnen Resultate von einander ziemlich klein ist, konnte ich die Flüssigkeit im Reagierglas weglassen.

Unter Benutzung der von Bunsen angegebenen Werte fand ich bei der von mir benützten Kapillare eine Kalorimeterkonstante

C = 0,20276,

d. h. dem Rückgang des Quecksilberfadens um einen Millimeter entsprachen 0,20276 Kalorien.

Zur Berechnung der spezifischen Wärme diente mir die Formel

$$c = \frac{C \cdot n}{G \cdot t}$$

Hierbei bedeutet C die Kalorimeterkonstante, G das Gewicht der Substanz und t die Temperatur, welche der Körper vor dem Einwerfen in das Kalorimeter besaß, n ist der Rückgang des Quecksilberfadens in der Kapillare, nach Berücksichtigung der Korrekturen für die Kapillare und für den Gang des Quecksilberfadens, vermindert um den Rückgang, der dem Wasserwert der Fläschchen entspricht.

2. Elektrischer Heizapparat.

Zum Erhitzen der Substanzen benützte ich einen nach dem Prinzip von L. Holborn und A. Day[1]) von mir angefertigten elektrischen Heizapparat.

Da ich keine so hohen Temperaturen wie diese Physiker erreichen brauchte, benutzte ich Deckel und Cylinder aus Asbest.

Dieser Heizapparat war auf einem Brett befestigt, das in einem Falz verschiebbar war. Diese Anordnung wurde dann drehbar an einem Holzklotz befestigt, der über dem Kalorimeter angebracht wurde.

Durch den Falz und die Drehscheibe war es mir möglich, den Heizapparat, während des Erhitzens, soweit vom Kalorimeter zu entfernen, daß die Strahlung desselben keinen Einfluß auf das Kalorimeter ausüben konnte.

Die Temperatur des Körpers bestimmte ich mittels eines in $^1/_5{}^0$ geteilten Quecksilberthermometers, dessen Quecksilberkugel sich im Heizapparat, neben dem Körper, befand. Dasselbe war durch Vergleichen mit einem, in $^1/_{10}{}^0$ geteilten, Normalthermometer im elektrischen Ofen geaicht worden.

Mittels eines Glühlampenwiderstands, eines Rheostaten und eines Ampèremeters, die mit dem Heizapparat und mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden waren, konnte ich den Strom regulieren und dadurch die Temperatur im Heizapparat konstant erhalten.

---

[1]) L. Holborn und A. Day, Wied. Ann. Bd. 68, p. 836—837 und p. 846—847. 1899.

Zeigte das Thermometer 10 bis 15 Minuten lang eine konstante Temperatur, so wurde der Heizapparat senkrecht über das Reagierglas des Kalorimeters gestellt und herabgelassen. Ich ließ dann das Fläschchen mit der Flüssigkeit durch einen Asbesttrichter direkt in das Reagierglas fallen und schob den Ofen rasch wieder in die Höhe.

Herstellung der Mischungen und Lösungen und Füllen der Silberfläschchen.

Die von mir benützten Flüssigkeiten waren aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt rein und wasserfrei bezogen. Dieselben sind bekanntlich sehr hygroskopisch. Ich bewahrte sie deshalb, um die Wasseraufnahme zu vermeiden, in einer Aufbewahrungsflasche, wie sie Völlmer[1]) angegeben, auf.

Kurz vor Herstellung der Mischung oder Lösung wurde die dazu nötige Menge Flüssigkeit in Glasfläschchen gebracht, die sofort mit einem Kork gut verschlossen wurden. Die Mischung geschah mittels Pipetten, die zuerst gründlich gereinigt und getrocknet und dann mit der betreffenden Flüssigkeit ausgespült worden waren.

Mit der Mischung, die jedesmal ungefähr 50 ccm betrug, wurden dann die Fläschchen, die etwas über 1 ccm faßten, mittels einer Pipette bis zum Halse gefüllt. Vollständig durften die Fläschchen nicht gefüllt werden, weil sonst beim Erwärmen, infolge der Ausdehnung, Flüssigkeit ausgetreten wäre. Die Silberfläschchen befanden sich dann bis zum Versuch unter einer Glasglocke mit einem Gefäß mit Chlorcalcium.

Während die Mischungen nach Volumprozenten hergestellt wurden, wurden die Harnstofflösungen einfach dadurch erhalten, daß in einer abgewogenen Menge des Lösungsmittels eine abgewogene Menge Harnstoff aufgelöst wurde. Aus dieser Lösung wurden dann die andern Lösungen durch Hinzufügung einer abgewogenen Menge des Lösungsmittels erhalten und der Harnstoffgehalt berechnet.

---

[1]) Völlmer, Inaug.-Diss., Halle 1892.

Wasserwert und Gewicht der Silberfläschchen.

In folgender Tabelle sind die Wasserwerte und die Gewichte der von mir benützten vier Silberfläschchen angegeben.

Fläschchen	Wasserwert	Gewicht
I	54,5	3,621
II	61,7	3,980
III	56,6	3,808
IV	51,0	3,444

Der Wasserwert ist das Mittel aus je zehn Beobachtungen.

Beobachtungen und Resultate.

I. Flüssigkeitsgemische.

a) Spezifische Wärme der benützten Flüssigkeiten zwischen 50° und 0°.

1. Äthylalkohol (C_2H_5OH) **Molekulargew. = 46.**

In folgender Tabelle sind die aus fünf Beobachtungen der spezifischen Wärme des Alkohols gefundenen Resultate enthalten. Hierbei bezeichnet n den auf 50° reduzierten Rückgang des Quecksilberfadens — unter Berücksichtigung der Korrekturen, die durch die Kapillare und den Gang des Quecksilberfadens bedingt sind —, vermindert um den Wasserwert des betreffenden Fläschchens. G gibt das Gewicht der Flüssigkeit und c die spezifische Wärme derselben an.

n	G	c
147,7	1,039	0,57630
141,8	0,999	0,57560
146,3	1,039	0,57085
135,3	0,953	0,57586
146,8	1,039	0,57281
	Mittelwert	0,57428

Mittels des Pyknometers bestimmte ich das spezifische Gewicht des Äthylalkohols, bezogen auf Wasser von 15°, zu 0,796, was einem Gehalt von 99,44% entspricht.

2. Methylalkohol (CH_3OH) Molekulargew. = 32.

Für Methylalkohol, dessen spezifisches Gewicht zu 0,798 ermittelt wurde, fand ich:

n	G	c
156,6	1,028	0,61794
143,3	0,945	0,61520
149,9	0,988	0,61544
152,3	1,006	0,61454
143,2	0,940	0,61757
	Mittelwert	0,61614

3. Glyzerin ($C_3H_8O_3$) Molekulargew. = 92.

Folgende Tabelle gibt die Resultate für Glyzerin an, dessen spezifisches Gewicht 1,28 war.

n	G	c
208,2	1,390	0,60729
210,3	1,390	0,61341
210,7	1,390	0,61457
210,5	1,390	0,61399
209,9	1,390	0,61224
	Mittelwert	0,61230

b) Spezifische Wärme der Gemische von Äthylalkohol und Glyzerin zwischen 50° und 0°.

In der folgenden Tabelle sind unter c die Mittelwerte aus je drei Beobachtungen, unter c' die nach der Mischungsregel berechneten Werte für die spezifische Wärme angegeben.

In der ersten Reihe steht unter N das Glyzerin-Volumen in 100 Volumteilen der Mischung. Die Reihen unter (c—c') und c/c' geben die Differenz und das Verhältnis der beobachteten und berechneten Werte an und sollen uns die Abweichungen von der Mischungsregel zeigen.

Unter α ist die scheinbare Molekularwärme des Glyzerins in der Mischung angegeben, d. h. die Differenz der Molekularwärme der Mischung und der Molekularwärme des Alkohols.

N	c	c′	c—c′	c/c′	α
0	0,57428	—	—	—	—
10	0,59176	0,58003	0,01173	1,0202	63,44
20	0,60477	0,58519	0,01958	1,0335	62,62
30	0,61824	0,58979	0,02845	1,0483	62,75
40	0,62502	0,59394	0,03108	1,0523	61,86
50	0,62587	0,59771	0,02816	1,0471	60,53
60	0,62535	0,60114	0,02421	1,0403	59,48
70	0,62579	0,60429	0,02150	1,0356	58,84
80	0,62199	0,60717	0,01482	1,0244	57,90
90	0,61738	0,60983	0,00755	1,0124	57,07
100	0,61230	—	—	—	56,33

Aus dieser Tabelle sehen wir zunächst, daß die spezifische Wärme (c) der Mischungen stets größer ist als die nach der Mischungsregel berechnete c′. Außerdem finden wir noch eine Analogie mit den Äthylalkohol-Wassergemischen. Es ist nämlich bei den Gemischen von Äthylalkohol und Glyzerin, die über 30% Glyzerin enthalten, die spezifische Wärme größer als die des Glyzerins, dem die größere spezifische Wärme von den beiden Flüssigkeiten zukommt.

Die größte spezifische Wärme hat eine Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Glyzerin.

Aus der vierten und fünften Reihe sehen wir, daß der Unterschied zwischen der beobachteten und der berechneten spezifischen Wärme zunächst mit dem Glyzeringehalt zunimmt. Er ist am größten bei einer Mischung von 40 Teilen Glyzerin und 60 Teilen Alkohol. Dann nimmt der Unterschied mit zunehmendem Glyzeringehalt ab.

Aus der letzten Reihe unter α sehen wir schließlich noch, daß die scheinbare Molekularwärme des Glyzerins in der Mischung stets größer ist als die Molekularwärme im freien Zustand. Sie ist am größten in der Mischung, die am wenigsten Glyzerin enthält, und nimmt mit zunehmendem Glyzeringehalt ab.

c) Spezifische Wärme der Gemische von Methylalkohol und Glyzerin zwischen 50° und 0°.

In der folgenden Tabelle sind meine Resultate zusammengestellt. c, c′, N und α haben die gleiche Bedeutung wie früher.

N	c	c′	c—c′	c/c′	α
0	0,61614	—	—	—	—
10	0,61604	0,61554	0,00050	1,0008	56,63
20	0,61720	0,61501	0,00219	1,0036	57,03
30	0,61766	0,61456	0,00310	1,0051	57,03
40	0,62024	0,61414	0,00610	1,0099	57,41
50	0,62793	0,61376	0,01417	1,0231	58,45
60	0,62715	0,61343	0,01372	1,0224	58,12
70	0,62357	0,61309	0,01048	1,0171	57,55
80	0,62198	0,61281	0,00917	1,0150	57,31
90	0,61743	0,61254	0,00489	1,0080	56,81
100	0,61230	—	—	—	56,33

Die beobachtete spezifische Wärme ist also auch hier in allen Mischungen größer als die berechnete. Auch hier finden wir eine Analogie mit den Wasser-Alkoholgemischen.

Es ist nämlich die spezifische Wärme der Mischungen, die zwischen 20% und 90% Glyzerin enthalten, größer als die des Methylalkohols, dem die größere spezifische Wärme der beiden Flüssigkeiten zukommt. Die größte spezifische Wärme hat eine Mischuug von gleichen Teilen Glyzerin und Alkohol. Dieser Mischung entspricht auch die größte Differenz zwischen beobachteter und berechneter spezifischer Wärme, wie wir aus der vierten und fünften Reihe sehen.

Aus der letzten Reihe unter α sehen wir schließlich, daß die scheinbare Molekularwärme des Glyzerins auch in diesen Mischungen nicht konstant ist. Sie wächst zuerst langsam, dann rascher mit zunehmendem Glyzeringehalt und nimmt dann, von der 50%igen Mischung ab, ziemlich gleichmäßig ab.

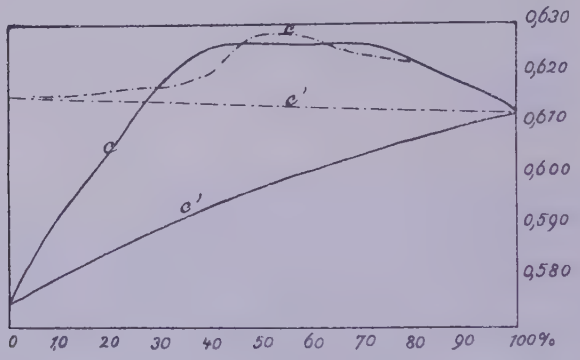
Die Unterschiede der beobachteten und der berechneten Werte für die spezifische Wärme dieser Gemische sind zwar kleiner als bei den Mischungen von Glyzerin mit Äthylalkohol, aber meist noch bedeutend größer als die wahrscheinlichen Versuchsfehler.

Die Kurven (Fig. 1 u. 2) sollen die Abweichungen deutlicher zeigen.

In Fig. 1 sind die beobachteten c und die berechneten c′ Werte für die spezifische Wärme unserer Gemische aufgetragen. Die Werte für N sind die Abszissen, die Werte für c bezw. c′ sind die Ordinaten.

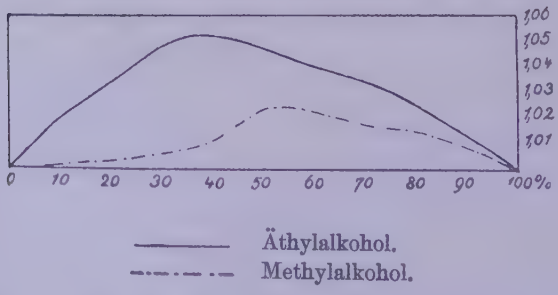
Wir sehen zunächst, daß in beiden Mischungen die beobachtete spezifische Wärme stets höher liegt als die berechnete, ja daß sie sogar teilweise höher ist als die spezifische Wärme derjenigen Flüssigkeit, die in dem betreffenden Gemisch die größere spezifische Wärme besitzt.

Fig. 1.



Die Kurve für die Äthylalkoholgemische mit Glyzerin steigt zuerst sehr rasch, ändert sich von 40%—70% unwesentlich und sinkt dann gleichmäßig herab. Die Kurve für die Mischungen von Glyzerin mit Methylalkohol steigt erst langsam, dann rascher bis zu einem Maximum zwischen 50% und 60% und sinkt dann wieder gleichmäßig herab.

Fig. 2.



In Fig. 2 sind die Verhältnisse c/c' aufgetragen. Aus der Kurve für die Gemische von Glyzerin mit Äthylalkohol sehen wir, daß dieses Verhältnis zuerst rasch wächst bis zu einem

Maximum bei etwa 40% und dann gleichmäßig abnimmt. Die Kurve für die Mischungen mit Methylalkohol dagegen steigt zunächst langsam bis 30%, von da zu dem Maximum zwischen 50% und 60% rascher und nimmt dann ziemlich gleichmäßig ab.

Das Verhältnis ist für die Mischungen mit Methylalkohol stets nicht unwesentlich kleiner als für Äthylalkohol.

II. Lösungen.

Ich bestimmte zunächst die spezifische Wärme des Harnstoffs (CON_2H_4) — Molekulargew. = 60 — und fand als Mittel aus sechs Versuchen:

$$c = 0{,}36812.$$

Sodann bestimmte ich die spezifische Wärme von folgenden Lösungen.

a) Lösungen von Harnstoff in Äthylalkohol.

In den folgenden Tabellen gibt N an, wieviel Gramm Harnstoff in 100 g der Lösung enthalten sind. c, c′ und a haben die gleiche Bedeutung wie früher.

N	c	c′	c−c′	c/c′	a
5,14	0,59954	0,56367	0,03587	1,0636	64,0
3,86	0,58327	0,56633	0,01694	1,0299	48,5
2,57	0,58164	0,56897	0,01267	1,0223	51,7
1,29	0,57648	0,57161	0,00487	1,0085	44,7

In Fig. 3 sind die Werte für c und c′, in Fig. 4 die Werte für c/c′ aufgetragen.

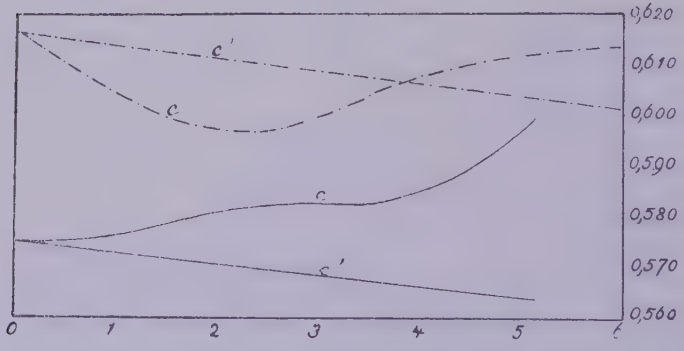
Wir finden bei diesen Lösungen wieder die Tatsache bestätigt, daß in alkoholischen Lösungen die beobachtete spezifische Wärme größer ist als die berechnete. Wie wir aus der zweiten und dritten Reihe sehen, nimmt die beobachtete spezifische Wärme mit zunehmender Konzentration zu, die berechnete dagegen ab. Die Kurven in Fig. 3 zeigen dies auch deutlich. Während die Kurve für die berechnete spezifische Wärme c′ mit zunehmender Konzentration stetig fällt, steigt die Kurve für die beobachteten Werte c zuerst

langsam und dann rascher. Dementsprechend nimmt das Verhältnis c/c' zuerst langsamer und dann rascher zu.

Aus der Reihe unter α sehen wir schließlich, daß die scheinbare Molekularwärme des Harnstoffes in Äthylalkohol nicht konstant ist.

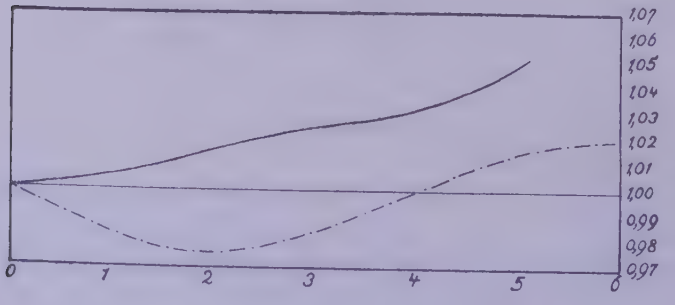
Wir finden also keine Bestätigung der Resultate Magies.

Fig. 3.



Eine genaue Vergleichung der Resultate Magies mit den meinigen ist mir deshalb nicht möglich, weil Magie die spezifische Wärme des von ihm benützten Äthylalkohols nicht an-

Fig. 4.



gibt. Da schon ein geringer Wassergehalt des Alkohols ganz bedeutende Änderungen der spezifischen Wärme verursacht, wie aus den sehr verschiedenen Werten zu ersehen ist, die Schüller, Winkelmann u. a. für nahezu absoluten Alkohol fanden, wäre diese Angabe sehr wichtig gewesen.

Magie hat nun drei Mischungen von Glyzerin mit Äthylalkohol, die unter 6% Glyzerin enthielten, und zwei Lösungen von Harnstoff in Äthylalkohol, die weniger als 3% Harnstoff enthielten, untersucht und hierbei stets größere Werte als ich gefunden. Dieser Umstand läßt darauf schließen, daß der von Magie benützte Alkohol eine höhere spezifische Wärme besaß als der von mir benützte.

Magie fand nun für die wahrscheinliche Molekularwärme des Harnstoffs in Äthylalkohol den Wert 28,1. Dieser Wert ist aber bedeutend kleiner als die von mir gefundenen, wie aus der Reihe unter α ersichtlich ist.

Unter der scheinbaren Molekularwärme verstehen wir bekanntlich die Differenz der Molekularwärmen der Lösung und des Lösungsmittels. Um eine Ursache der großen Abweichung der Werte Magies für die Molekularwärme des Harnstoffs in den Lösungen von den meinigen zu finden, müssen wir also die Molekularwärme der Lösung und die des in der Lösung enthaltenen Lösungsmittels betrachten.

Da die Resultate Magies für die spezifische Wärme der Lösungen höher sind als die von mir gefundenen, sind auch die Werte für die Molekularwärme der Lösung bei Magie größer als bei mir.

Den Berechnungen der Molekularwärme des Alkohols in der Lösung legte Magie den von Schüller für die spezifische Wärme des Alkohols gefundenen Wert 0,6019 zu Grunde. Dieser Wert ist aber nicht unbeträchtlich höher als der von mir beobachtete, also wird auch in der Berechnung von α die Molekularwärme des Lösungsmittels bei Magie höher als bei mir. Deshalb konnte Magie für die Differenz α kleinere Werte finden als ich, obgleich er für die Molekularwärme der Lösung größere Werte gefunden hatte.

Wenn wir nun annehmen, daß der Alkohol, den Magie benützte, eine höhere spezifische Wärme besaß als der von mir benützte, doch eine kleinere als die von Schüller gefundene, so wird in der Berechnung von α die Molekularwärme des Lösungsmittels kleiner werden, also wird die scheinbare Molekularwärme α den von mir gefundenen Werten näher kommen.

Die Vermutung Magies, daß seine Werte für α in der Nähe eines Maximums oder Minimums liegen, finden wir bestätigt.

Denn auch bei mir hat a ein Maximum etwa bei 2,57%. Die Lösungen Magies aber enthielten 2,98% bezw. 1,82% Harnstoff, waren also in der Nähe dieses Maximums.

b) Lösungen von Harnstoff in Methylalkohol.

Meine Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

N	c	c′	c—c′	c/c′	a
5,89	0,61369	0,60154	0,01215	1,0202	34,5
4,42	0,60951	0,60518	0,00433	1,0071	28,0
2,95	0,59864	0,60883	—0,01019	0,9833	1,4
1,47	0,59935	0,61250	—0,01315	0,9785	—31,6

In Fig. 3 sind wieder die Werte für c und c′, in Fig. 4 (S. 16) die für c/c′ angegeben.

Aus der zweiten und dritten Reihe der Tabelle sowie aus der Fig. 3 sehen wir, daß die berechnete spezifische Wärme c′ mit zunehmender Konzentration stets abnimmt. Die beobachtete spezifische Wärme c nimmt mit zunehmender Konzentration zunächst auch ab, bis zu einem Minimum, das nach der Kurve etwa bei 2,5% liegt. Dann nimmt die spezifische Wärme gleichmäßig zu. Bei 4% ist die beobachtete spezifische Wärme gleich der berechneten, da sich hier beide Kurven schneiden. Über 4% ist die beobachtete spezifische Wärme größer als die berechnete, darunter aber kleiner.

Das Verhältnis c/c′ nimmt zuerst etwa bis 1,5% ab und von hier ab gleichmäßig zu.

Aus der letzten Reihe der Tabelle sehen wir wieder, daß die scheinbare Molekularwärme des Harnstoffs in Methylalkohol nicht konstant ist. a nimmt, wie bei den meisten bisher untersuchten wäßrigen und auch alkoholischen Lösungen, mit der Konzentration ab.

Wir finden sogar für eine Lösung von 1,47% Harnstoff einen negativen Wert für die scheinbare Molekularwärme a.

Es ist also offenbar, daß auch das Lösungsmittel in der Lösung seine spezifische Wärme ändert, daß also die niedere spezifische Wärme der verdünnten Harnstofflösungen dadurch bedingt ist, daß sowohl die spezifische Wärme des Harnstoffs,

als auch die des Methylalkohols in den verdünnten Lösungen kleiner ist als im freien Zustand.

Wir sehen also, daß eine Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und der gelösten Substanz eintritt, da die spezifische Wärme der gelösten Substanz nicht negativ werden kann.

Zusammenfassung der Resultate.

Im folgenden sind alle Resultate noch einmal kurz zusammengefaßt.

I. a) Die spezifische Wärme der Mischungen von Glyzerin mit Äthylalkohol und Methylalkohol verhält sich ebenso wie die der anderen bisher untersuchten Alkoholgemische. Dieselbe ist nämlich stets größer als die nach der Mischungsregel berechnete, für gewisse Mischungsverhältnisse sogar größer als die spezifische Wärme derjenigen Flüssigkeit, der die größere spezifische Wärme zukommt. Wir können also entweder annehmen, daß in der Mischung Komplexe von größerer spezifischer Wärme entstehen, ohne daß bei der Erwärmung molekulare Umlagerungen auf Kosten der zugeführten Wärmemenge eintreten, daß also bei der Erwärmung der Gemische eine größere innere Arbeit geleistet werden muß als bei den einzelnen Flüssigkeiten.

b) Die scheinbare Molekularwärme des Glyzerins in einem Gemisch mit Äthylalkohol und Methylalkohol ist nicht konstant.

II. a) Für Lösungen von Harnstoff in Methylalkohol, die unter 4% Harnstoff enthielten, wurde die beobachtete spezifische Wärme kleiner gefunden als die berechnete.

Dagegen war die beobachtete spezifische Wärme für Lösungen von Harnstoff in Methylalkohol, die über 4% Harnstoff enthielten, sowie für Lösungen in Äthylalkohol stets größer als die berechnete. Diese Lösungen schlossen sich also den meisten bisher untersuchten alkoholischen Lösungen an, bei welchen auch c größer war als c'.

b) Die scheinbare Molekularwärme des Harnstoffs in einem Alkohol war nicht konstant, sondern nahm mit der Konzentration ab. Bei Äthylalkohol zeigte sich aber eine geringe Zunahme zwischen 3% und 2% mit einem Maximum bei etwa 2,5%.

c) Die spezifische Wärme des Lösungsmittels in der Lösung ist ebenfalls nicht die gleiche wie im freien Zustand. Es tritt, wie wir aus den negativen Werten für die scheinbare Molekularwärme schließen, eine Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und der gelösten Substanz ein.

II. Teil.

Untersuchung der wäfsrigen und alkoholischen Lösungen von Kadmiumsalzen bei verschiedenen Temperaturen.

Um einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der spezifischen Wärme zu finden, untersuchte ich die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur und Konzentration für diejenigen Lösungen von Kadmiumsalzen, welche Wershofen auf ihr elektrisches Leitvermögen untersucht hatte.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme wäßriger Salzlösungen von der Temperatur ist bisher noch wenig untersucht worden.

Für alkoholische Lösungen sind mir keine Untersuchungen bekannt.

Gumlich und Wiebe[1]) fanden für eine Magnesiumchloridlösung eine Zunahme der spezifischen Wärme von —12° bis 0°.

Eine größere Anzahl von Bestimmungen führten, soweit mir bekannt, nur Marignac[2]) und Teudt[3]) aus.

Marignac bestimmte die spezifische Wärme einer Anzahl wäßriger Salzlösungen zwischen 50° und 20° sowie zwischen 25° und 20° nach der Mischungsmethode, indem er einerseits die Salzlösung in einem Platinkölbchen auf 50° erwärmte und dann in ein mit Wasser von 20° gefülltes Kalorimeter tauchte, andererseits aber die Salzlösung selbst als Kalorimeterflüssigkeit benützte und in dieselbe das Kölbchen mit Wasser von 50° tauchte.

---

[1]) Gumlich und Wiebe, Beibl. z. d. Ann. 22, p. 833. 1898.
[2]) Marignac, Annales de Chim. et de Phys. V. Serie, T. A. 1876.
[3]) Teudt, Inangurul-Dissertation, Erlangen 1900.

Die Abweichungen, die Marignac für die spezifische Wärme der wäßrigen Salzlösungen in diesen zwei Temperaturintervallen fand, waren immer kleiner als 0,7%, überschritten also kaum die Fehlergrenzen. Marignac kam daher zu dem Resultat, daß sich die spezifische Wärme der wäßrigen Salzlösungen nur unbedeutend mit der Temperatur ändere.

Teudt benützte gleichfalls die Mischungsmethode. Die Salzlösungen wurden in einem Silbergefäß erhitzt und mit diesem dann in das mit Wasser von ca. 10° gefüllte Kalorimeter gebracht. Er bestimmte so die spezifischen Wärmen zwischen 50°—90° und zwischen 10°—20°. In diesen Temperaturintervallen zeigten alle wäßrigen Salzlösungen mit Ausnahme des Zinksulfats eine kleinere Änderung ihrer spezifischen Wärme mit der Temperatur als das Wasser, ließen aber immerhin eine größere oder kleinere Zunahme ihrer spezifischen Wärme deutlich erkennen.

Die Änderung der spezifischen Wärme der Lösungen wurde nach Teudt fast allein durch das in denselben enthaltene Wasser bedingt.

Um den Einfluß des Wassers zu untersuchen, müssen wir die spezifische Wärme des Wassers genau kennen.

Die bisher gefundenen Werte für die spezifische Wärme des Wassers zeigten nicht nur in ihrer Größenordnung, sondern auch in ihrer Änderung mit der Temperatur starke Abweichungen voneinander. Dieselben betragen bis zu 10%, während die Versuchsfehler doch höchstens 1%—2% betragen.

Lüdin[1]) hat sämtliche Resultate umgerechnet und in einer Tabelle zusammengestellt.

In folgender Tabelle sind die Resultate der neueren Beobachtungen nach der Lüdinschen Zusammenstellung enthalten.

	Bei 0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°
Rapp. . . .	1,000	0,986	0,979	0,974	0,972	0,981	1,006
Velten . . .	1,000	0,988	0,979	0,975	0,973	0,975	0,980
Dieterici. .	1,000	0,9943	0,9893	0,9872	0,993	1,006	1,018
Lüdin . . .	1,000	0,9942	0,9916	0,9915	0,993	0,999	1,005

Wir sehen daraus die starken Abweichungen der Resultate der verschiedenen Beobachter.

[1]) Lüdin, Inaug.-Diss., Zürich 1895.

Nach den meisten bisherigen Untersuchungen scheint nur das eine festzustehen, daß die spezifische Wärme des Wassers von 0° an zunächst mit wachsender Temperatur bis etwa 20°—30° abnimmt und dann wächst.

Wie Teudt gezeigt hat, hängen die großen Abweichungen der Resultate für die spezifische Wärme des Wassers von den verschiedenen Versuchsmethoden ab.

Um für Wasser und für wäßrige Lösungen vergleichbare Resultate zu bekommen, ist es daher unbedingt nötig, die spezifische Wärme des Wassers und der Lösungen unter genau den gleichen Versuchsbedingungen zu bestimmen.

Versuchsanordnung.

Die Methode war dieselbe wie im ersten Teil meiner Arbeit.

Ich untersuchte die Lösungen in den Temperaturintervallen 30°—0°, 50°—0° und 70°—0°.

Die Konstanten der von mir benützten zwei Kapillaren waren:

0,19704 bezw. 0,16336.

Erstere benützte ich bei den Messungen bei 50° und 70°, letztere bei jenen bei 30°.

Die Temperaturen bestimmte ich mit Hilfe von in $^1/_5{}^0$ geteilten Quecksilberthermometern, die durch Vergleichen mit einem Normalthermometer im elektrischen Heizapparat für die Temperaturen 30°, 50° und 70° geaicht waren.

Die Flüssigkeiten und Lösungen untersuchte ich wieder in Silberfläschchen.

In folgender Tabelle sind der Wasserwert und das Gewicht dieser Fläschchen sowie die Temperaturen, bei welchen ich dieselben benützte, angegeben. Der Wasserwert ist das Mittel aus 10 Beobachtungen.

Temperatur	Wasserwert	Gewicht in g
30°	94,8	8,930
30°	95,2	8,9585
50°	53,9	3,621
50°	60,8	3,980
50°	56,5	3,808
50°	50,7	3,444
70°	70,1	3,357
70°	72,1	3,435
70°	61,7	2,953

Die ersten zwei Fläschchen fassten etwa 1,5 ccm, die anderen ungefähr 1 ccm.

Herstellung der Lösungen.

Die wäßrigen Lösungen stellte ich aus einer nahezu gesättigten Lösung her, deren Gehalt ich dadurch bestimmte, daß ich das Wasser durch Erhitzen über 200° im Trockenofen entfernte.

Aus diesen Lösungen erhielt ich dann durch Zufügen einer bestimmten, abgewogenen Wassermenge die verdünnteren Lösungen.

Bei den alkoholischen Lösungen erhitzte ich zuerst die Salze, und zwar Kadmiumjodid über 110° und Kadmiumbromid über 200°, um sie vollständig wasserfrei zu erhalten, und stellte dann zunächst eine nahezu gesättigte Lösung her unter Beachtung der im ersten Teil angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Durch entsprechenden Alkoholzusatz erhielt ich daraus die verdünnteren Lösungen. Den Gehalt der konzentrierten Lösung bestimmte ich durch Verdampfen des Alkohols im Trockenofen. Den Gehalt der übrigen Lösungen fand ich dann durch Berechnung.

Da ich bei den gesättigten Lösungen keine brauchbaren Resultate erhielt, nahm ich von der Untersuchung derselben Abstand.

Beobachtungen und Resultate.

I. Spezifische Wärme der benützten Substanzen.

1. Wasser (H_2O), **Molekulargew. = 17,96.**

In den folgenden Tabellen haben n, G und c die gleiche Bedeutung wie im ersten Teil.

a) Spezifische Wärme des Wassers zwischen 30 und 0°.

n	G	c
243,4	1,379	0,98708
219,0	1,245	0,98370
242,4	1,375	0,98588
218,3	1,240	0,98450
241,9	1,372	0,98606
228,9	1,298	0,98622
251,1	1,425	0,98544
227,2	1,287	0,98722
250,5	1,425	0,98320
225,9	1,281	0,98620
	Mittelwert	0,98555

Die größte Abweichung ist 0,00402, also = 0,41%.

b) Spezifische Wärme des H_2O zwischen 50° und 0°.

n	G	c
329,1	1,317	0,98474
338,6	1,358	0,98258
286,0	1,142	0,98705
279,9	1,121	0,98394
327,6	1,309	0,98624
338,5	1,353	0,98592
284,4	1,140	0,98312
336,5	1,349	0,98302
284,1	1,134	0,98728
326,5	1,303	0,98746
	Mittelwert	0,98514

Die größte Abweichung beträgt 0,00488 = 0,50%.

c) Spezifische Wärme des Wassers zwischen 70° und 0°.

n	G	c
357,8	1,019	0,98838
440,4	1,249	0,99252
424,2	1,207	0,98926
357,2	1,016	0,98962
339,9	0,966	0,99043
436,6	1,243	0,98870
422,1	1,203	0,98764
338,7	0,961	0,99198
342,3	0,973	0,99026
350,6	0,999	0,98785
	Mittelwert	0,98966

Die größte Abweichung beträgt 0,00488 = 0,49%.

Um meine Resultate mit denen anderer Beobachter vergleichen zu können, habe ich aus der Lüdinschen Tabelle die Werte von Rapp, Velten, Dieterici und Lüdin für meine Temperaturintervalle berechnet. Ich fand folgende Werte:

Zwischen	30° u. 0°	50° u. 0°	70° u. 0°
Rapp . .	0,9840	0,9798	0,9808
Velten .	0,9848	0,9804	0,9790
Dieterici	0,9924	0,9927	0,9966
Lüdin . .	0,9938	0,9937	0,9952

Während die Resultate von Rapp und Velten einerseits und von Dieterici und Lüdin andererseits unter sich gut übereinstimmen, zeigen die beiden Gruppen voneinander beträchtliche Abweichungen. Bei Rapp und bei Velten ist die spezifische Wärme zwischen 30° und 0° etwa $^1/_2\,^0/_0$ höher als zwischen 50° und 0°, während diese Wärme mit der zwischen 70° und 0° ziemlich gut übereinstimmt. Bei Dieterici und Lüdin stimmt die spezifische Wärme zwischen 30° und 0° mit der zwischen 50° und 0° überein, während die spezifische Wärme zwischen 70° und 0° größer ist.

Außerdem sind die Werte der letzteren Gruppe stets größer als die der ersteren.

Meine Resultate nun sind:

Zwischen 30° und 0° = 0,98555
„ 50° und 0° = 0,98514
„ 70° und 0° = 0,98966.

Die spezifische Wärme des Wassers zwischen 30° und 0° war gleich der zwischen 50° und 0°, während sie zwischen 70° und 0° höher war.

Ich fand also eine gleiche Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur wie Dieterici und Lüdin. Meine Resultate waren jedoch sämtlich um $0{,}7\,^0/_0$ kleiner als die Dietericis und Lüdins, jedoch größer als die Rapps und Veltens.

2. Äthylalkohol (C_2H_5OH), Molekulargew. = 46.

Für die spezifische Wärme des Athylalkohols wurden von den verschiedenen Beobachtern sehr verschiedene Resultate gefunden.

So fanden:

Regnault: $c = 0{,}54754 + 0{,}00112t + 0{,}0_5 2207t^2$.
Schüller: $c = 0{,}5585 + 0{,}0_3 93195t + 0{,}0_6 3463t^2$.
Winkelmann: $c = 0{,}57321 + 0{,}001443t + 0{,}0_4 122t^2$.
Blümcke: $c = 0{,}5383 + 0{,}00289t$.
Timofejew: $c = 0{,}53574 + 0{,}002132t$.

Ich hielt es deshalb für notwendig die spezifische Wärme des Alkohols in den verschiedenen Temperaturintervallen zu bestimmen.

Ich fand folgende Resultate:

a) Spezifische Wärme des Äthylalkohols zwischen 30° und 0°.

n	G	c
109,6	1,065	0,57550
160,7	1,567	0,57351
108,9	1,057	0,57617
160,3	1,559	0,57504
104,2	1,014	0,57467
108,1	1,050	0,57574
103,6	1,007	0,57534
146,0	1,415	0,57700
107,1	1,043	0,57425
144,4	1,407	0,57394
	Mittelwert	0,57512

Die größte Abweichung beträgt 0,00349 = 0,61%.

b) Spezifische Wärme des Äthylalkohols zwischen 50° und 0°.

n	G	c
115,8	0,769	0,59341
96,9	0,642	0,59479
104,6	0,695	0,59310
114,4	0,762	0,59164
96,2	0,637	0,59514
103,7	0,688	0,59397
110,6	0,735	0,59300
119,2	0,793	0,59231
122,4	0,814	0,59257
108,9	0,726	0,59111
	Mittelwert	0,59310

Die größte Abweichung beträgt 0,00403 = 0,68%.

c) Spezifische Wärme des Äthylalkohols zwischen 70° und 0°.

n	G	c
150,3	0,694	0,60691
206,4	0,948	0,61284
145,4	0,670	0,61086
149,4	0,687	0,61213
204,6	0,941	0,61203
143,6	0,663	0,62966
137,3	0,632	0,61150
202,3	0,935	0,60906
142,4	0,657	0,61009
136,2	0,628	0,61048
	Mittelwert	0,61083

Die größte Abweichung beträgt 0,00378 = 0,62%.

Aus diesen drei Werten berechnete ich für die spezifische Wärme des Äthylalkohols die Formel:

$$c = 0{,}552195 + 0{,}001698\,t + 0{,}0_6936\,t^2.$$

Dieser Wert schließt sich den Werten der anderen Beobachter gut an.

Das spezifische Gewicht des Äthylalkohols bestimmte ich mittels des Pyknometers zu 0,798, was einem Gehalt von 98,79% entsprach.

3. Die spezifische Wärme der Kadmiumsalze.

Kadmiumjodid (CdJ_2) Molekulargewicht = 364,78
Kadmiumchlorid ($CdCl_2$) „ = 182,44
Kadmiumbromid ($CdBr_2$) „ = 271,22.

Da für die von mir benützten Salze noch keine Bestimmungen vorlagen, mußte ich die spezifische Wärme derselben erst bestimmen.

Aus je zehn Versuchen erhielt ich im Mittel folgende Resultate.

	zw. 30° u. 0°	zw. 50° u. 0°	zw. 70° u. 0°
CdJ_2 . .	0,05264	0,05274	0,05277
$CdCl_2$ . .	0,09362	0,09533	0,09701
$CdBr_2$ . .	0,06561	0,06690	0,06809

Für die Molekularwärme der Salze in freiem Zustand fand ich daraus durch Berechnung folgende Werte:

	zw. 30° u. 0°	zw. 50° u. 0°	zw. 70° u. 0°
CdJ_2 . . .	19,20	19,23	19,25
$CdCl_2$ . .	17,08	17,39	17,70
$CdBr_2$ . .	17,80	18,14	18,47

Während die spezifische Wärme des $CdCl_2$ und des $CdBr_2$ mit der Temperatur zunimmt, bleibt die spezifische Wärme des CdJ_2 nahezu konstant.

II. Spezifische Wärme der wäßrigen Lösungen.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt, welche ich bei den Untersuchungen der spezifischen Wärme der wäßrigen Lösungen erhalten habe.

In der ersten Spalte unter p steht der Salzgehalt einer Lösung von 100 g, in der zweiten Spalte unter n die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels, in welchen ein Molekül des Salzes gelöst ist.

In der Spalte unter c ist der Mittelwert aus mindestens drei Beobachtungen für die spezifische Wärme angegeben. Hierbei wurden höchstens zwei Beobachtungen mit einem Fläschchen gemacht, da sich infolge der Verdampfung des Wassers der Salzgehalt der Lösung geändert hätte. Unter c' sind die Werte angegeben, die nach der Mischungsregel für die spezifische Wärme der Lösungen berechnet wurden.

1. Lösungen von CdJ_2 in H_2O.

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c c'
45,70	24,13	0,57953	0,55922	0,02031	1,0363
29,99	47,41	0,72725	0,70577	0,02148	1,0304
15,16	113,66	0,87235	0,84412	0,02823	1,0334

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c c'
45,70	24,13	0,57220	0,55904	0,01316	1,0236
29,99	47,41	0,71462	0,70552	0,00910	1,0129
15,16	113,66	0,84841	0,84379	0,00462	1,0055

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c c'
45,70	24,13	0,56933	0,56150	0,00786	1,0140
29,99	47,41	0,70932	0,70868	0,00064	1,0009
15,16	113,66	0,83952	0,84762	—0,00810	0,9904

Wir finden also bei den Lösungen von CdJ_2 in Wasser stets eine größere spezifische Wärme, als wir nach der Zusammensetzung erwarten sollten, mit Ausnahme der am meisten verdünnten Lösung zwischen 70° und 0°. Der Unterschied zwischen der beobachteten und der berechneten spezifischen Wärme ist am größten zwischen 30° und 0° und nimmt mit zunehmender

Temperatur und abnehmender Konzentration ab, wie aus den zwei letzten Reihen zu ersehen ist.

Einen besseren Einblick in das Verhalten der Salze erhalten wir, wenn wir die scheinbare Molekularwärme des CdJ_2 in der Lösung betrachten.

Zur Berechnung derselben dient die bereits im ersten Teil zergliederte Formel

$$\alpha = (M + mn)c - mn\gamma.$$

In folgenden Tabellen sind die Werte für das Molekulargewicht $(M + mn)$ und die Molekularwärme $(M + mn)c$ der Lösung sowie für die Molekularwärme des Lösungsmittels $(mn\gamma)$ angegeben.

p, n, c und α haben die bereits früher angegebene Bedeutung.

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
45,70	24,13	0,57953	798,2	462,57	427,16	35,41
29,99	47,41	0,72725	1216,33	884,54	839,24	45,30
15,16	113,66	0,87235	2406,37	2099,30	2012,10	87,20

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
45,70	24,13	0,57220	798,20	456,73	426,98	29,75
29,99	47,41	0,71462	1216,33	869,18	838,90	30,28
15,16	113,66	0,84841	2406,37	2041,60	2011,30	30,30

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
45,70	24,13	0,56936	798,20	454,47	428,93	25,54
29,99	47,41	0,70932	1216,33	862,74	842,74	20,00
15,16	113,66	0,83952	2406,37	2020,20	2020,50	—0,30

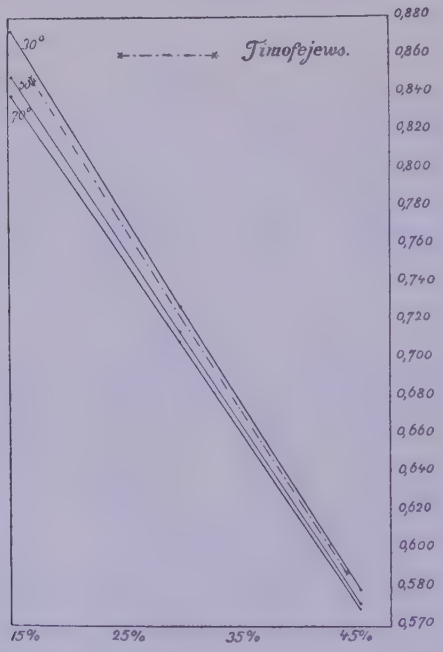
Die scheinbare Molekularwärme (α) nimmt also zwischen 30° und 0° mit abnehmender Konzentration zu, zwischen 50° und 0° ist sie konstant, zwischen 70° und 0° aber nimmt sie ab.

Bei den Betrachtungen der scheinbaren Molekularwärme müssen wir uns immer vor Augen halten, daß dieselbe als Differenz der Molekularwärme der Lösung und des Lösungs-

mittels erhalten wurde, daß also die Abweichungen von α beträchtlich kleiner sind, als sie uns auf den ersten Blick erscheinen.

Von Untersuchungen über wäßrige CdJ_2-Lösungen sind mir nur die von Timofejew[1]) bekannt. Dieser untersuchte Lösungen von 1 Molekül CdJ_2 in 25 bezw. 100 Molekülen Wasser zwischen 50° und 10°. Seine Werte für die scheinbare Molekularwärme sind 27,9 und 21. Diese Werte sind kleiner als die von mir

Fig. 5.



zwischen 50° und 0° gefundenen, aber größer als die zwischen 70° und 0°. Auch nimmt α mit abnehmender Konzentration bei Timofejew zwischen 50° und 10° mehr ab als bei mir zwischen 50° und 0°, aber weniger als zwischen 70° und 0°.

Die Betrachtung der scheinbaren Molekularwärme zum Vergleich meiner Resultate mit denen Timofejews schien mir

[1]) Timofejew, Comptes Rendus 112 p. 1261—63, 1891.

deshalb geeigneter als die Betrachtung der Resultate selbst, da letztere infolge der verschiedenen Versuchsmethoden bei wäßrigen Lösungen, ähnlich wie beim Wasser, stärkere Abweichungen zeigen können.

Bei der scheinbaren Molekularwärme der Salze dagegen ist der Einfluß des Wassers bedeutend geringer.

Um die Resultate selbst mit den meinigen vergleichen zu können, habe ich meine Resultate sowie die Timofejews in Fig. 5 aufgetragen. Die Abszissen sind die Werte für p, die Ordinaten die Werte für c. Die Kurve für die Werte Timofejews verläuft ähnlich meinen Kurven und zwischen den Kurven für 30° und 50°. Die Resultate Timofejews stimmen also mit den meinigen gut überein.

Betrachten wir schließlich noch die Änderung der spezifischen Wärme der CdJ_2-Lösungen mit der Temperatur, so finden wir, daß die spezifische Wärme mit zunehmender Temperatur abnimmt. Und zwar ist diese Abnahme bei den verdünnten Lösungen größer als bei den konzentrierten. Die Abnahme ist stets größer als die wahrscheinlichen Versuchsfehler.

Die scheinbare Molekularwärme nimmt mit zunehmender Temperatur ab, und zwar bei den verdünnten Lösungen stärker als bei den konzentrierten.

2. Lösungen von $CdCl_2$ in H_2O.

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	c′	c—c′	c/c′
47,65	11,16	0,56910	0,56055	0,00855	1,0152
32,15	21,44	0,70187	0,69880	0,00307	1,0044
17,12	49,18	0,83149	0,83285	—0,00136	0,9984

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	c′	c—c′	c/c′
47,65	11,16	0,56367	0,56115	0,00252	1,0045
32,15	21,44	0,69174	0,69907	—0,00733	0,9895
17,12	49,18	0,80956	0,83280	—0,02324	0,9721

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	c′	c—c′	c/c′
47,65	11,16	0,56577	0,56432	0,00145	1,0026
32,15	21,44	0,69419	0,70266	—0,00847	0,9879
17,12	49,18	0,81409	0,83683	—0,02274	0,9782

Die beobachteten Werte stimmen auch bei den Lösungen von $CdCl_2$ in Wasser mit den nach der Mischungsregel berechneten nicht überein. Bei den konzentrierten Lösungen ist die beobachtete spezifische Wärme stets größer als die berechnete, bei den verdünnten dagegen kleiner. Die Unterschiede nehmen, wie wir aus den zwei letzten Reihen sehen, mit abnehmender Konzentration und mit zunehmender Temperatur ab und gehen vom Positiven ins Negative über.

Das Verhalten des Salzes in der Lösung ersehen wir wieder aus der Betrachtung der scheinbaren Molekularwärme des Kadmiumchlorids.

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
47,65	11,16	0,56910	382,87	217,89	197,54	20,35
32,15	21,44	0,70187	567,50	398,32	379,50	18,82
17,12	49,18	0,83149	1065,72	886,14	870,52	15,62

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
47,65	11,16	0,56367	382,87	215,82	197,45	18,37
32,15	21,44	0,69174	567,50	392,56	379,34	13,22
17,12	49,18	0,80956	1065,72	862,76	870,16	—7,40

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
47,65	11,16	0,56577	382,87	216,62	198,36	18,26
32,15	21,44	0,69419	567,50	393,95	381,08	12,87
17,12	49,18	0,81409	1065,72	867,58	874,14	—6,56

Die scheinbare Molekularwärme α nimmt also bei allen Temperaturen mit der Konzentration ab, und zwar ist die Ab-

nahme zwischen 30° und 0° kleiner als bei den höheren Temperaturen, bei welchen wir für verdünnte Lösungen sogar negative Werte bekommen.

Betrachten wir nun noch die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur, so finden wir zwischen 30° und 50° eine Abnahme der spezifischen Wärme mit zunehmender Temperatur. Dieselbe ist um so größer, je mehr Wasser die Lösung enthält. Entsprechend nimmt natürlich auch die scheinbare Molekularwärme des $CdCl_2$ in der Lösung ab, da die Molekularwärme des Wassers in diesem Temperaturintervall nur ganz unbedeutend abnimmt.

Zwischen 50° und 70° finden wir bei allen Konzentrationen eine Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur, welche den Versuchsfehler jedoch nur wenig übersteigt.

Die scheinbare Molekularwärme zeigt zwischen diesen Temperaturen eine kleine Abnahme. Doch ist dieselbe so gering, daß wir die Molekularwärme als konstant betrachten können. Die Zunahme der spezifischen Wärme der $CdCl_2$-Lösungen ist also etwas kleiner als die Zunahme der spezifischen Wärme des Wassers und nur dem Einfluß desselben zuzuschreiben.

$CdCl_2$ zeigt also für Temperaturen über 50° die gleiche Erscheinung wie die meisten Salze, die Teudt untersucht hat.

3. Lösungen von $CdBr_2$ in Wasser.

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c/c'
41,98	20,87	0,60533	0,59937	0,00596	1,0099
31,88	32,27	0,69693	0,69227	0,00466	1,0067
16,13	78,52	0,84123	0,83716	0,00407	1,0049

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c/c'
41,98	20,87	0,60066	0,59967	0,00099	1,0017
31,88	32,27	0,68799	0,69240	—0,00441	0,9936
16,13	78,52	0,83002	0,83703	—0,00701	0,9916

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	c′	c—c′	c/c′
41,98	20,87	0,60204	0,60278	—0,00074	0,9988
31,88	32,27	0,68968	0,69585	—0,00617	0,9911
16,13	78,52	0,83357	0,84096	—0,00739	0,9912

Die Abweichungen der beobachteten Werte von den berechneten sind bei diesen Lösungen zwar geringer als bei den vorhergehenden, betragen aber doch noch nahezu 1%.

Zwischen 30° und 0° ist die beobachtete spezifische Wärme stets größer als die berechnete, zwischen 70° und 0° dagegen stets kleiner.

Zwischen 50° und 0° ist für die konzentrierte Lösung c größer als c′, für die beiden andern aber kleiner. Die Unterschiede werden, wie wir aus den zwei letzten Reihen sehen, mit Abnahme der Konzentration und mit zunehmender Temperatur kleiner.

Zur Betrachtung von α dienen uns dann folgende Tabellen:

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
41,98	20,87	0,60533	646,07	391,08	369,44	21,64
31,88	32,27	0,69693	850,75	592,93	571,15	21,78
16,13	78,52	0,84123	1681,48	1414,50	1389,90	24,60

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
41,98	20,87	0,60066	646,07	388,07	369,28	18,79
31,88	32,27	0,68799	850,75	585,32	570,91	14,41
16,13	78,52	0,83002	1681,48	1395,66	1389,32	6,34

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
41,98	20,87	0,60204	646,07	388,96	370,97	17,99
31,88	32,27	0,68968	850,75	586,76	573,53	13,23
16,13	78,52	0,83357	1681,48	1401,65	1395,66	5,99

Zwischen 30° und 0° finden wir eine geringe Zunahme von α. Doch beträgt diese Zunahme weniger als 0,3%, wir können also die scheinbare Molekularwärme in diesem Temperaturintervall als konstant annehmen.

Bei den höheren Temperaturen nimmt α dagegen mit der Konzentration ab.

Betrachten wir die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur, so sehen wir, daß die spezifische Wärme bei allen Konzentrationen zwischen 50° und 0° kleiner ist als zwischen 30° und 0°. Dagegen ist sie zwischen 70° und 0° wieder größer. Wir finden also, ebenso wie bei den $CdCl_2$-Lösungen, zuerst eine Abnahme und dann eine Zunahme der spezifischen Wärme.

Die scheinbare Molekularwärme α nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die Zunahme der spezifischen Wärme zwischen 50° und 70° ist also nur durch den Einfluß des Wassers bedingt und kleiner als die Zunahme der spezifischen Wärme des Wassers. Wir finden wieder die Tatsache bestätigt, daß die spezifische Wärme der Salzlösungen bei höheren Temperaturen zwar zunimmt, doch weniger als die des Wassers.

Eine Vergleichung der für die einzelnen Kadmiumsalze erhaltenen Resultate läßt uns erkennen, daß sich die $CdCl_2$- und $CdBr_2$-Lösungen in Bezug auf ihre spezifische Wärme ganz analog verhalten, daß dagegen die CdJ_2-Lösungen sich mehrfach von jenen unterscheiden.

Ein entsprechendes Verhalten zeigen diese Lösungen auch, wie Wershofen[1]) nachgewiesen, in Bezug auf ihr elektrisches Leitvermögen. Es verhielten sich die Lösungen von CdJ_2 meist anders wie die Lösung von $CdCl_2$ und $CdBr_2$.

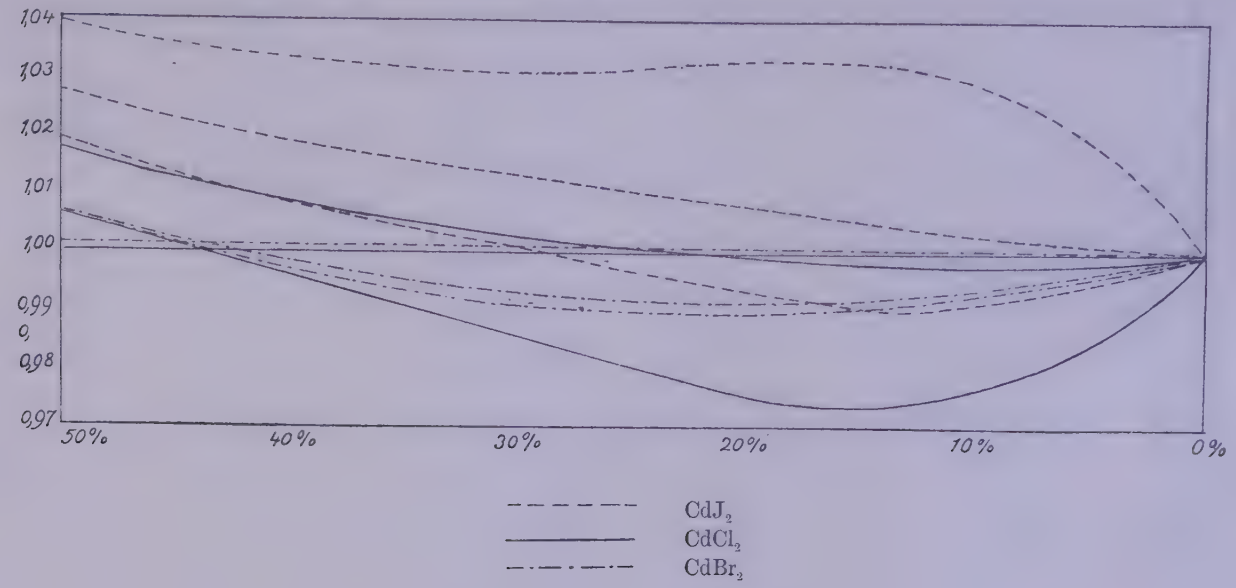
Bei allen drei Salzlösungen finden wir keine Übereinstimmung mit den nach der Mischungsregel berechneten Werten. Die Abweichungen ersehen wir am besten aus dem Verhältnis der beobachteten spezifischen Wärme zur berechneten, also aus c/c'. Dieses Verhältnis ist in Fig. 6 aufgetragen.

Da dieses Verhältnis für $CdCl_2$-Lösungen zwischen 50° und 0° und zwischen 70° und 0° nahezu das gleiche ist, habe ich für diese beiden Werte nur eine Kurve gezeichnet.

---

[1]) Wershofen, Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. V, p. 481, 1890.

Fig. 6.



Bei den CdJ_2-Lösungen ist die beobachtete spezifische Wärme bei 30° und 50° stets größer als die berechnete, also c/c' größer als 1, bei 70° aber nur für Lösungen, die über 29% CdJ_2 enthalten.

Bei den $CdCl_2$- und $CdBr_2$-Lösungen dagegen ist die beobachtete spezifische Wärme für Lösungen, die weniger als 42% Salz enthalten, bei 50° und 70° kleiner als die berechnete, bei konzentrierteren Lösungen ist sie nur wenig größer. Zwischen 30° und 0° besitzen sämtliche $CdBr_2$-Lösungen eine spezifische Wärme, die nur unbedeutend größer ist als die berechnete, bei den $CdCl_2$-Lösungen aber ist die beobachtete spezifische Wärme für konzentrierte Lösungen bis zu 22% größer, von da ab kleiner als die berechnete.

Die Betrachtung der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur zeigt uns, daß die spezifische Wärme der CdJ_2-Lösungen mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Die $CdCl_2$- und $CdBr_2$-Lösungen zeigten unter 50° gleichfalls eine Abnahme der spezifischen Wärme mit zunehmender Temperatur. Dagegen fand sich über 50° eine Bestätigung der Resultate Teudts.

Die spezifische Wärme dieser Lösungen nahm nämlich mit der Temperatur zu, jedoch weniger als die des Wassers. Die Änderung war fast allein durch das in der Lösung enthaltene Wasser bedingt.

Die scheinbare Molekularwärme nahm bei den sämtlichen Lösungen mit zunehmender Temperatur ab, bei den CdJ_2-Lösungen jedoch bedeutend mehr als bei den anderen Lösungen.

III. Spezifische Wärme der alkoholischen Lösungen.

In den folgenden Tabellen haben p, n und c' dieselbe Bedeutung wie bei den wäßrigen Lösungen. Die Werte unter c sind die Mittelwerte aus mindestens fünf Beobachtungen, die höchstens um 0,7% voneinander abwichen. Infolge der Verdampfung des Alkohols war es mir nicht möglich eine größere Genauigkeit zu erzielen. Um zu vermeiden, daß sich die Konzentration der Lösung infolge der Verdampfung des Alkohols änderte, wurde mit einem Fläschchen immer nur ein Versuch gemacht.

1. Lösungen von CdJ_2 in C_2H_5OH.

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	c′	c—c′	c/c′
35,75	14,25	0,41218	0,38834	0,02384	1,0614
18,60	34,70	0,48904	0,47793	0,01111	1,0232

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	c′	c—c′	c/c′
35,75	14,25	0,42381	0,39992	0,02389	1,0597
18,60	34,70	0,50388	0,49259	0,01129	1,0229

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	c′	c—c′	c/c′
35,75	14,25	0,43505	0,41132	0,02373	1,0577
18,60	34,70	0,51712	0,50703	0,01009	1,0193

Die beobachtete spezifische Wärme ist also bei allen Temperaturen und bei allen Konzentrationen größer als die nach der Mischungsregel berechnete. Die Unterschiede sind am größten in den konzentrierten Lösungen und nehmen mit abnehmender Konzentration und mit zunehmender Temperatur ab.

Um das Verhalten des Salzes in der Lösung zu betrachten, berechnen wir wieder die scheinbare Molekularwärme α des CdJ_2 in den alkoholischen Lösungen.

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
35,75	14,25	0,41218	1020,35	420,57	377,03	43,54
18,60	34,70	0,48904	1961,19	959,12	918,12	41,00

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
35,75	14,25	0,42381	1020,35	432,43	388,82	43,61
18,60	34,70	0,50388	1961,19	988,20	946,82	41,38

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
35,75	14,25	0,43505	1020,35	443,90	400,45	43,45
18,60	34,70	0,51712	1961,19	1014,17	975,12	39,05

α nimmt also mit der Konzentration ein wenig ab, ändert sich aber mit der Temperatur nur unbedeutend. Die größte Abnahme von α mit der Konzentration zeigen die Lösungen zwischen 70° und 0°. Berücksichtigen wir wieder den Umstand, daß α als Differenz der Molekularwärmen der Lösung und des Lösungsmittels erhalten wurde, so sehen wir, daß α sich nicht ändern würde, wenn wir die spezifische Wärme, also auch die Molekularwärme der verdünnten Lösung bei 70° um 0,44% größer annehmen würden.

Die größte Abnahme von α entspricht also einer Abnahme der spezifischen Wärme der Lösung, die kleiner ist als der Versuchsfehler, wir können also α als konstant annehmen.

Timofejew fand zwischen 50° und 10° für diese Lösungen das gleiche Resultat. Seine Werte selbst sind in folgender Tabelle angegeben.

p	n	c	c_1	α
44,23	10	0,33646	0,33692	50,9
7,35	100	0,56548	0,56596	43,6

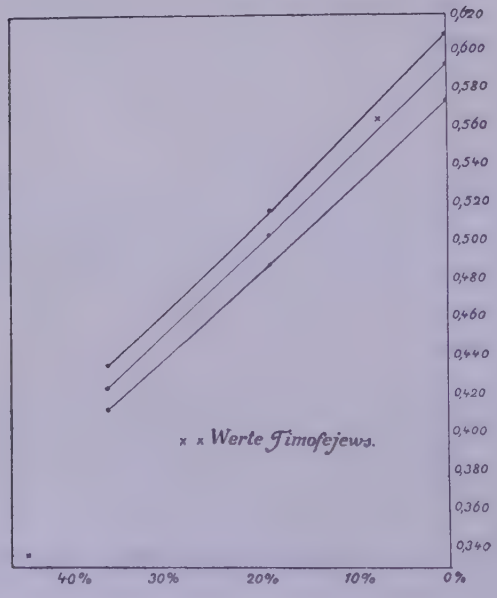
Der Wert von α für die verdünnte Lösung stimmt mit den von mir gefundenen gut überein. Die verhältnismäßig geringe Abweichung des Wertes von α für die konzentrierte Lösung findet ihre Erklärung darin, daß diese Lösung dem Sättigungspunkt näher ist als die von mir untersuchte und infolgedessen die Krystallisationswärme bereits zur Geltung kommt.

In Fig. 7 sind meine Resultate und die Timofejews aufgetragen. Die Abszissen sind die Werte für p, die Ordinaten die Werte für c.

Der Wert für die verdünnte Lösung liegt in der Nähe der von mir gefundenen Werte. Die Abweichung des anderen Wertes erklärt sich dadurch, daß die von Timofejew untersuchte Lösung nahezu gesättigt ist.

Timofejew hat nun den Mittelwert der scheinbaren Molekularwärme α des CdJ_2 in den alkoholischen Lösungen als Molekularwärme des CdJ_2 in der Lösung angenommen und hieraus die spezifische Wärme des CdJ_2 berechnet. Unter Benützung dieses Wertes berechnete er dann die spezifische Wärme der Lösungen nach der Mischungsregel. Die hierbei gefundenen Werte sind unter c_1 angegeben.

Fig. 7.



Der Mittelwert der von mir gefundenen Werte für α ist 42,005. Also die mittlere spezifische Wärme des CdJ_2 in den alkoholischen Lösungen $\frac{42{,}005}{364{,}78} = 0{,}11515$.

Bei Benützung dieses Wertes für die Berechnung der spezifischen Wärme der Lösung erhielt ich die in den folgenden Tabellen angegebenen Werte für c_1.

Die Größen unter $(c - c_1)$, und c/c_1 geben uns die Differenz bezw. das Verhältnis der beobachteten (c) und berechneten (c_1) spezifischen Wärme an.

a) Zwischen 80° und 0°.

p	n	c	c_1	$c-c_1$	c/c_1
35,75	14,25	0,41218	0,41069	0,00149	1,0036
18,60	34,70	0,48904	0,48956	—0,00052	0,9990

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	c_1	$c-c_1$	c/c_1
35,75	14,25	0,42381	0,42224	0,00157	1,0037
18,60	34,70	0,50388	0,50420	—0,00032	0,9994

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	c_1	$c-c_1$	c/c_1
35,75	14,25	0,43505	0,43362	0,00143	1,0033
18,60	34,70	0,51712	0,51863	—0,00151	0,9971

Wie wir aus der letzten Reihe sehen, beträgt die größte Abweichung der auf diese Weise berechneten Werte von den Beobachtungen 0,37%, ist also beträchtlich kleiner als der Beobachtungsfehler. Wir gelangen also zu dem Schluß, daß die Molekularwärme des CdJ_2 in einer alkoholischen Lösung konstant ist. Jedoch ist dieselbe mehr als doppelt so groß als die Molekularwärme des Salzes im freien Zustand. Der Wert Timofejews ist etwas größer als der von mir gefundene.

Betrachten wir noch den Einfluß der Temperatur auf die spezifische Wärme dieser Lösungen, so finden wir, daß dieselbe mit der Temperatur zunimmt. Da sich aber die Molekularwärme des Salzes in der Lösung mit der Temperatur nicht ändert, ist die Änderung der spezifischen Wärme der Lösungen allein durch den in denselben enthaltenen Alkohol bedingt.

2. Lösungen von $CdBr_2$ in C_2H_5OH.

a) Zwischen 80° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c/c'
14,37	35,13	0,50996	0,50191	0,00805	1,0160
7,49	72,82	0,54029	0,53696	0,00333	1,0062

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c/c'
14,37	35,13	0,52567	0,51749	0,00818	1,0158
7,49	72,82	0,55708	0,55370	0,00338	1,0061

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	c'	c—c'	c/c'
14,37	35,13	0,54070	0,53284	0,00786	1,0148
7,49	72,82	0,57327	0,57018	0,00307	1,0054

Die beobachtete spezifische Wärme ist also auch bei diesen Lösungen stets größer als die berechnete. Die Abweichungen sind in den verschiedenen Temperaturintervallen bei den gleichen Konzentrationen nahezu die gleichen, nehmen aber mit der Konzentration ab.

Bei der Berechnung der scheinbaren Molekularwärme α des $CdBr_2$ in den alkoholischen Lösungen fand ich folgende Resultate:

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
14,37	35,13	0,50996	1887,44	962,52	923,50	33,02
7,49	72,82	0,54029	3620,97	1956,36	1926,50	29,86

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
14,37	35,13	0,52567	1887,44	992,18	958,56	33,62
7,49	72,82	0,55708	3620,97	2017,20	1986,73	30,47

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	M + mn	(M + mn)c	mnγ	α
14,37	35,13	0,54070	1887,44	1020,54	987,20	33,34
7,49	72,82	0,57327	3620,97	2075,81	2046,10	29,71

α ändert sich mit der Temperatur nicht, nimmt aber mit der Konzentration ein wenig ab. Diese Abnahme entspricht aber einer Änderung der spezifischen Wärme der Lö-

sung von nur 0,2%. Wir können deshalb α wieder als konstant annehmen.

Das Mittel der von mir gefundenen Werte von α ist 31,67. Daraus berechnet sich die mittlere spezifische Wärme des $CdBr_2$ in den alkoholischen Lösungen $= \frac{31,67}{271,22} = 0,11677$.

Bei Benützung dieses Wertes für die spezifischee Wärme des $CdBr_2$ fand ich bei der Berechnung der spezifischen Wärme der Lösungen nach der Mischungsregel folgende Werte für c_1:

a) Zwischen 30° und 0°.

p	n	c	c_1	$c-c_1$	c/c_1
14,37	35,13	0,50996	0,50926	0,00070	1,0014
7,49	72,82	0,54029	0,54080	−0,00051	0,9990

b) Zwischen 50° und 0°.

p	n	c	c_1	$c-c_1$	c/c_1
14,37	35,13	0,52567	0,52466	0,00101	1,0019
7,49	72,82	0,55708	0,55744	−0,00036	0,9994

c) Zwischen 70° und 0°.

p	n	c	c_1	$c-c_1$	c/c_1
14,37	35,13	0,54070	0,53984	0,00086	1,0016
7,49	72,82	0,57327	0,57383	−0,00056	0,9990

Wir sehen aus den letzten zwei Reihen, daß die Abweichung zwischen den auf diese Weise berechneten Werten und den beobachteten stets kleiner ist als 0,2%. Wir können also die Molekularwärme des $CdBr_2$ in den alkoholischen Lösungen konstant annehmen. Dieselbe ist aber bedeutend größer als im freien Zustand.

Eine Betrachtung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur zeigt uns, daß die spezifische Wärme mit der Temperatur zunimmt. Da sich aber die Molekularwärme des Salzes in der Lösung nicht mit der Temperatur ändert, ist die Änderung der spezifischen Wärme der Lösung allein dem Einfluß des Alkohols zuzuschreiben.

Endresultate.

Die spezifische Wärme läßt sich ohne weiteres weder bei den wäßrigen noch bei den alkoholischen Lösungen nach der Mischungsregel berechnen. Nimmt man aber an, daß diesen Salzen in den alkoholischen Lösungen eine größere spezifische Wärme als im freien Zustand zukommt, — wir bestimmen jene aus dem Mittelwert der scheinbaren Molekularwärme der Salze in den Lösungen —, so können wir die spezielle Wärme der alkoholischen Lösungen nach der Mischungsregel berechnen.

Bei den wäßrigen Lösungen dagegen ist die scheinbare Molekularwärme der Salze in den Lösungen nicht konstant. Sie nimmt mit abnehmender Konzentration und mit zunehmender Temperatur ab und wird sogar teilweise negativ, was darauf schließen läßt, daß zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz eine Wechselwirkung eintritt.

Eine Ausnahme machen die Kadmiumjodidlösungen zwischen 50° und 0° und die Kadmiumbromidlösungen zwischen 30° und 0°, bei denen α nahezu konstant ist.

Bei den Kadmiumjodidlösungen zwischen 30° und 0° nimmt α sogar mit abnehmender Konzentration zu.

Bei den alkoholischen Lösungen zeigte α allerdings auch eine geringe Abnahme mit der Konzentration, da dieselbe aber immer kleiner als der Versuchsfehler war, konnten wir α als konstant annehmen.

Die beobachtete spezifische Wärme war bei den alkoholischen Lösungen stets größer, bei den wäßrigen meist kleiner als die berechnete. Je niedriger die Temperatur und je größer die Konzentration, desto größer ist die beobachtete spezifische Wärme der wäßrigen Lösungen im Vergleich zur berechneten.

Bei den Kadmiumjodidlösungen ist die beobachtete spezifische Wärme nur für die verdünnte Lösung zwischen 70° und 0° kleiner ist als die berechnete, sonst aber immer größer.

II. Die spezifische Wärme der alkoholischen Lösungen nimmt mit der Temperatur zu. Da sich aber die scheinbare Molekularwärme der Salze in den alkoholischen Lösungen mit der Temperatur nicht ändert, ist jene Änderung allein dem Äthylalkohol zuzuschreiben.

Die wäßrigen Kadmiumjodidlösungen zeigen eine Abnahme der spezifischen Wärme mit zunehmender Temperatur.

Die übrigen wäßrigen Lösungen verhalten sich ähnlich wie das Wasser.

Die spezifische Wärme dieser Lösungen nimmt zuerst mit zunehmender Temperatur ab, dann aber zu. Infolge der stetigen Abnahme der spezifischen Wärme der Salze in den wäßrigen Lösungen ist der Verlauf dieser Änderung aber anders als beim Wasser. Die Abnahme der spezifischen Wärme der Lösungen ist größer als beim Wasser und geht etwa bis 50°, die Zunahme dagegen ist bei den Lösungen etwas kleiner als beim Wasser.

Teudt gelangte bei der Untersuchung von wäßrigen Lösungen über 50° zu einem analogen Resultat. Die spezifische Wärme der meisten Lösungen nahm mit der Temperatur zu, jedoch weniger als die des Wassers.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine vielseitigen Anregungen und wertvollen Winke.

Auch Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt und Herrn Privatdozenten Dr. Wehnelt möchte ich an dieser Stelle meinen innigsten Dank für das gütige Interesse, daß sie für meine Arbeit zeigten, ausdrücken.

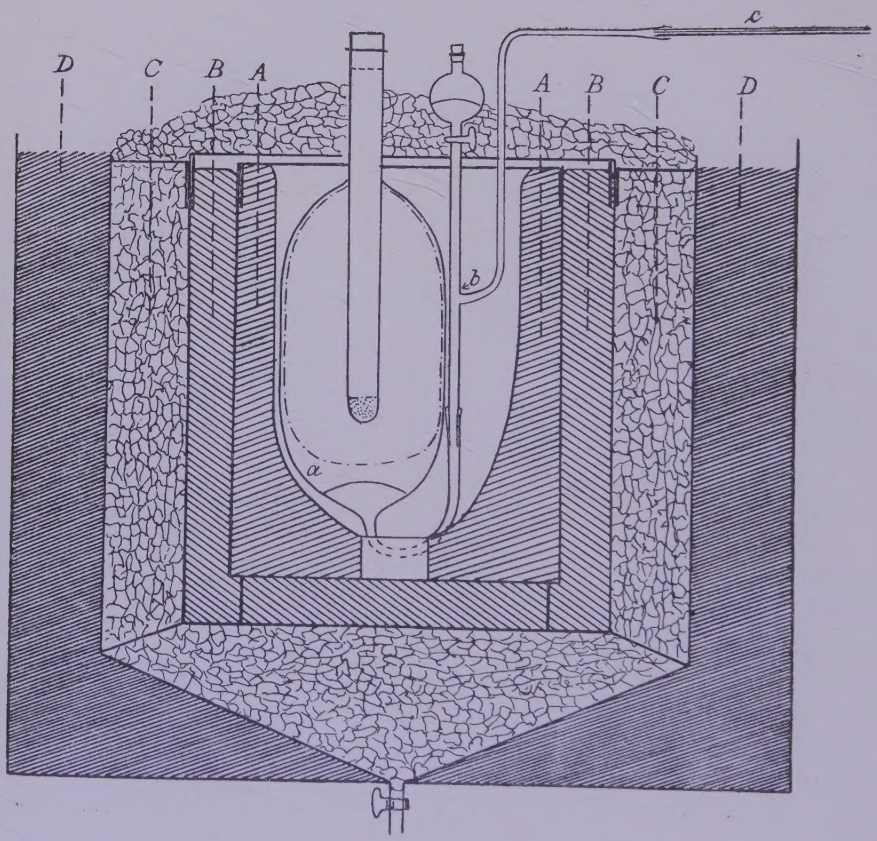
Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 1. Juli 1879 in Nürnberg als Sohn des Kaufmanns Georg Helmreich und seiner Ehefrau Madlon geb. Geng und bald darauf evangelisch getauft.

Nach Absolvierung des Realgymnasiums Nürnberg, bezog ich im Wintersemester 1898/99 als Studierender der Mathematik und Physik die Universität Erlangen, woselbst ich zugleich meiner Militärpflicht genügte. Im Wintersemester 1899/1900 wurde ich dann an der Universität München immatrikuliert, woselbst ich dann 4 Semester verblieb. Hierauf studierte ich weitere 4 Semester in Erlangen, während welcher Zeit ich vorliegende Arbeit verfertigte.

Im Herbst 1900 hatte ich mich dem ersten Abschnitt, im Herbst 1902 dem zweiten Abschnitt der Lehramtsprüfung für Mathematik und Physik mit gutem Erfolg unterzogen.

Tafel I.



Das Eiskalorimeter.